

На правах рукописи

ДОБРЫНИН АЛЕКСЕЙ БОРИСОВИЧ

**ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ, КОНФОРМАЦИЯ
И СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФОС
С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ 6-ЧЛЕННЫМИ
ГЕТЕРОЦИКЛАМИ ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

02.00.08-Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2002

Работа выполнена в лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии Наук.

Научный руководитель

доктор химических наук,
Литвинов И.А.

кандидат физико-математических наук
Губайдуллин А.Т.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Бурилов А.Р.

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Забилов Н.Г.

Ведущая организация:

Казанский государственный
технологический университет

Защита диссертации состоится “_____” ноября 2002 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04. при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18. Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета им В.И.Ульянова-Ленина.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат диссертации разослан “_____” октября 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
кандидат химических наук,
доцент

Зазыбин А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование фосфорорганических соединений (ФОС) составляет одну из важнейших частей органической химии в целом и химии элементоорганических соединений в особенности. В значительной степени этот интерес вызван тем, что ФОС находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, как активные комплексообразователи и экстрагенты, инсектициды, фунгициды и дефолианты, лекарственные и биологически активные препараты и т.д.

Стереизомерные производные 1,4,2-оксазафосфоринанов являются предшественниками α -аминофосфоновых кислот – синтетических аналогов α -аминокарбоновых кислот, которые играют важную роль в живых организмах при синтезе белков, в ферментативных реакциях и других биологически важных процессах. Поскольку α -аминофосфоновые кислоты можно использовать в качестве биологически активных агентов из-за сродства с α -аминокарбоновыми кислотами, безусловно, важно знать их пространственное строение и стереохимию молекул, т.е. их конформацию и конфигурацию активных центров.

Известно, что химические, физико-химические и биологические характеристики соединений зависят от их пространственного строения. При этом рентгеноструктурный анализ является единственным методом, позволяющим объективно устанавливать химическое и пространственное строение фосфорсодержащих гетероциклов.

Другим классом фосфорсодержащих аналогов кумарина и α -хромена, многие производные которых выделяются из природных объектов, являются 1,2-оксафосфорин-3-ены, что делает перспективным дальнейшее изучение их биологической активности. В связи с этим представляет интерес провести сравнение конформации и геометрических параметров 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов с геометрией кумарина и α -хромена.

Цель работы:

- Систематическое исследование строения ряда 1,4,2-оксазафосфоринанов и 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов методом рентгеноструктурного анализа.
- Изучение межмолекулярных взаимодействий в кристаллах 1,4,2-оксазафосфоринанов и 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов и их влияния на проявление электронных эффектов в молекулах.

Поставленные в работе задачи решены на основе рентгеноструктурного исследования 16 соединений. Структурные формулы исследованных соединений приведены в таблице 1.

Научная новизна. Впервые установлено пространственное строение стереоизомерных производных 1,4,2-оксазафосфоринанов. Исследовано влияние гиперконъюгационных взаимодействий на геометрические параметры в циклических фосфорорганических соединениях. Установлено пространственное

строение галогенсодержащих 1,2-оксафосфоринов и влияние заместителей на конформацию гетероцикла.

Впервые установлены некоторые закономерности пространственного строения 1,4,2-оксазафосфоринанов и 1,2-оксафосфоринов. Впервые для кристаллов данных соединений проведено систематическое исследование межмолекулярных взаимодействий и влияния их на стереоэлектронные эффекты в молекулах.

Установлено, что положение заместителей в 1,4,2-оксазафосфоринанах и 1,2-оксафосфоридах описывается моделью обобщенного аномерного эффекта, а изменения в длинах связей описываются аномерным эффектом только при отсутствии сильных межмолекулярных взаимодействий.

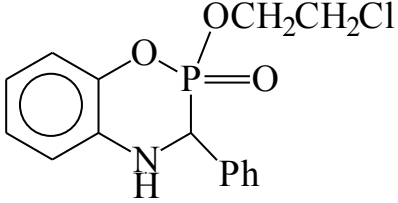
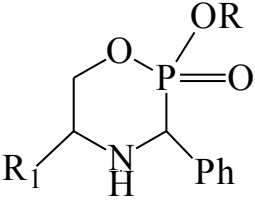
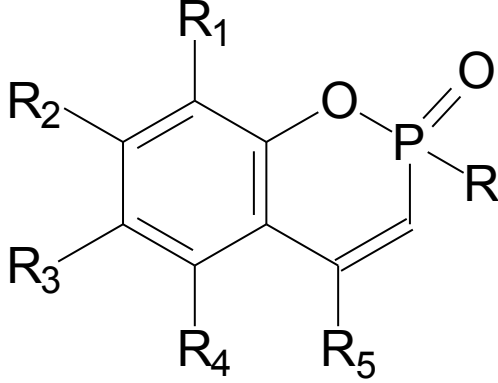
Практическая значимость работы. Установление закономерностей пространственного строения методом рентгеноструктурного анализа позволит решить вопрос по направленному стереоселективному синтезу практически полезных соединений.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на итоговых научных конференциях КНЦ РАН (1999, 2000, 2001 гг.), III Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (Санкт-Петербург, 2001 г.), III Всероссийской конференции молодых ученых “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Саратов, 2001 г.), XIII Международной конференции по химии соединений фосфора и IV Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи” (Санкт-Петербург, 2002 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 публикациях.

Объем и структура работы Диссертационная работа изложена на _____ страницах, содержит 5 таблиц, 48 рисунков, 98 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы.

Таблица 1. Структурные формулы исследованных соединений.

5,6-бензо-1,4,2-оксазафосфоринаны	1,4,2-оксазафосфоринаны
 <p>I: R-акс II: R-экв</p>	 <p>III, IV: R=Et, R₁=Et V, VI: R=CH₂CH₂Cl, R₁=H VII: R=CH₂CH₂Cl, R₁=Et VIII: R=CH₂CH₂OH, R₁=Et соединения III, V, VII, VIII: OR - акс соединения IV и VI: OR - экв</p>
5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-ены	
	<p>IX: R=Cl, R₁=R₂=R₃=R₄=Br, R₅=Ph X: R=R₁=R₂=R₃=R₄=Cl, R₅=Ph XI: R=R₃=Cl, R₁=R₄=H, R₂=Me, R₅=Ph XII: R=R₁=Cl, R₂=R₃=R₄=H, R₅=CH₂Cl XIII: R=R₁=R₃=Cl, R₂=Me, R₄=H, R₅=CH₂Cl XIV: R=OCH₃, R₁=t-Bu, R₂=R₄=H, R₃=Cl, R₅=Ph XV: R=OH, R₁=R₄=H, R₂=Me, R₃=Cl, R₅=Ph XVI: R=NH-Bu-t, R₁=R₄=H, R₂=Me, R₃=Br, R₅=Ph</p>

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Пространственное строение замещенных 1,4,2-оксазафосфоринанов

В литературе имеются данные о пространственном строении трех насыщенных 1,4,2-оксазафосфоринанов, конформации гетероциклов одинаковые - кресло, но лишь в одном из них фосфорильная группа явно занимает экваториальное положение. Нами проведено исследование восьми соединений данной группы, из которых соединения I-VI представляют собой 3 пары диастереомеров, отличающихся лишь конфигурацией у атома фосфора. Таким образом, мы имеем уникальную возможность сравнить между собой геометрические параметры пар изомеров и попытаться провести корреляции между их структурой и вероятностью образования того или иного изомера.

Конформация гетероцикла соединения I - конверт с плоским (в пределах $0.013(2) \text{ \AA}$) пятиатомным фрагментом $P^2O^1C^6C^5N^4$, атом C^3 отклоняется от данной плоскости на $0.728(2) \text{ \AA}$, конформация гетероцикла соединения II - полукресло с плоским (в пределах $0.026(2) \text{ \AA}$) четырехатомным фрагментом $O^1C^6C^5N^4$, атомы P^2 и C^3 отклоняются от данной плоскости по разные стороны на $0.398(1)$ и $-0.393(2) \text{ \AA}$ соответственно.

В паре соединений I и II (Рис. 1) в молекуле I фосфорильная группа занимает экваториальное положение, а хлорэтоксигруппа - аксиальное, что соответствует проявлению аномерного эффекта, в молекуле II реализуется противоположная ситуация - фосфорильная группа в аксиальном положении, а хлоралкоксигруппа - в экваториальном, что благоприятно для проявления обратного аномерного эффекта - реализуется конформация, благоприятная для сопряжения НЭП экзоциклического атома кислорода с разрыхляющей орбиталью связи $P-O^1$. Сравнение конформации гетероциклов можно провести по методу Кремера-Попла¹. Амплитуды складчатости гетероциклов молекул I и II $Q = 0.499(2)$ и $Q = 0.498(1) \text{ \AA}$ соответственно, то есть совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

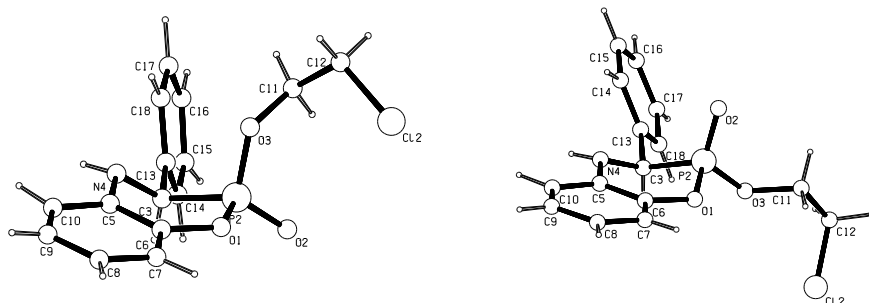


Рис. 1. Геометрия молекул I и II в кристалле.

¹ A General Definition of Ring Puckering Coordinates. D. Cremer & J.A. Pople, J.Amer.Chem.Soc., 97, (1975), 1354-1358

Таблица 2. Избранные длины связей (d , Å) и эндоциклический валентный угол (ω , град) при атоме P^2 молекул I и II.

	I	II
P^2-O^1	1,569(2)	1,584(1)
P^2-O^3	1,572(2)	1,559(1)
P^2-C^3	1.815(2)	1.810(2)
$O^1-P^2-C^3$	103.0(1) $^\circ$	102.76(8) $^\circ$

В молекуле I наблюдается укорочение эндоциклической P-O-связи, увеличение длины экзоциклической P-O-связи и увеличение эндоциклического валентного угла при атоме фосфора по сравнению с молекулой II (см. Таблица 2), что соответствует проявлениям орбитальных взаимодействий в рамках модели обобщенного аномерного эффекта.

В кристаллах обеих структур наблюдаются водородные связи N-H...O-типа. В кристалле соединения I водородные связи приводят к образованию зигзагообразной цепочки водородно-связанных молекул вдоль кристаллографической оси Ob , а в кристалле соединения II - бесконечные цепочки молекул вдоль оси $0a$, образованных трансляцией (Рис. 2).

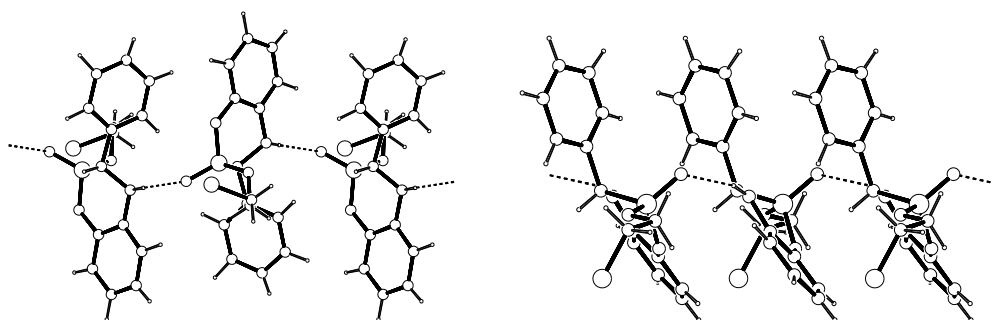


Рис. 2. Водородные связи в кристаллах I и II.

Следующие две структуры III и IV, так же как и все последующие, отличаются от I и II тем, что у них отсутствует конденсированное с гетероциклом бензольное кольцо. Это изменение существенно повлияло на конформацию гетероцикла.

Конформация гетероциклов молекул III - VIII одинаковая - кресло, слегка уплощенное у атома фосфора. Таким образом, можно предположить, что конформация насыщенных гетероциклов в этих соединениях определяется природой самого гетероцикла и не зависит от заместителей при нем.

В молекуле III фосфорильная группа занимает экваториальное положение, а этоксигруппа - аксиальное, в молекуле же IV наблюдается противоположная ситуация - фосфорильная группа в аксиальном положении, а этоксигруппа - в

экваториальном (Рис. 3). Мы предполагали, что в них, как и в предыдущей паре (I и II), будет такая же тенденция в изменениях длин связей, но изменения коснулись лишь экзоциклических связей. Эндоциклические связи Р-О в этих молекулах в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы, наблюдается только некоторое удлинение экзоциклической связи Р-О в молекуле III, что соответствует проявлению аномерного эффекта в ней (Таблица 3).

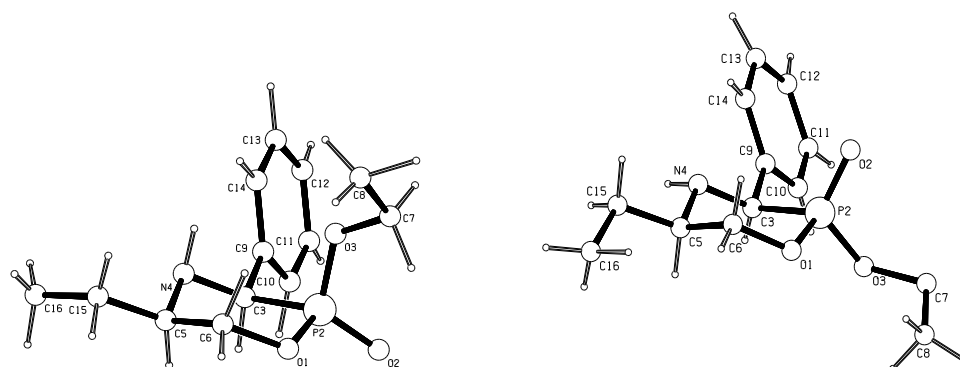


Рис. 3. Геометрия молекул III и IV в кристалле.

Таблица 3. Избранные длины связей (d , Å) и эндоциклический валентный угол (ω , град) при атоме P^2 молекул III - VIII.

	III	IV	V	VI	VII	VIII
P^2-O^1	1,589(2)	1,585(2)	1,581(5)	1,571(2)	1,583(2)	1,581(2)
P^2-O^3	1,571(2)	1,559(2)	1,568(4)	1,573(2)	1,572(2)	1,568(2)
P^2-C^3	1,826(2)	1,810(2)	1,806(7)	1,824(2)	1,818(2)	1,810(3)
$O^1-P^2-C^3$	103.4(1)	103.06(9)	103.4(3)	103.3(1)	104.0(1)	104.3(1)

Гетероциклы молекул III и IV имеют одинаковую конформацию кресла, но складчатость гетероцикла в молекуле IV несколько больше – амплитуды складчатости Q равны 0.547(2) и 0.598(2) Å соответственно.

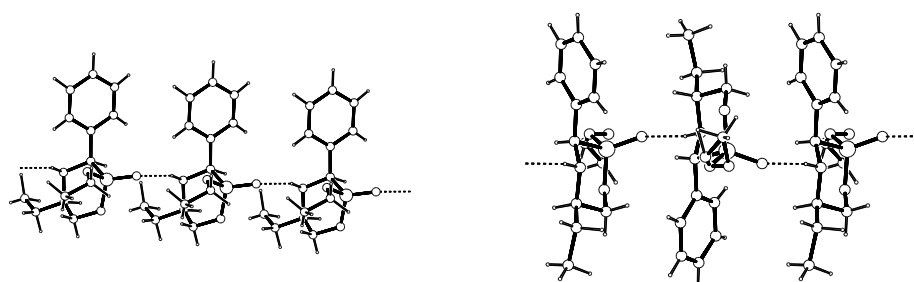


Рис. 4. Водородные связи в кристаллах III и IV.

Кристаллы соединений III и IV также стабилизируются водородными связями N-H...O-типа. Но при этом, в кристалле III образуются цепочки молекул вдоль оси $0a$, образованных простой трансляцией, а в кристалле соединения IV

данные связи приводят к образованию зигзагообразной цепочки водородно-связанных молекул вдоль кристаллографической оси $0a$ (Рис. 4).

В следующей паре соединений V и VI в молекуле V фосфорильная группа занимает экваториальное положение, а хлорэтоксигруппа - аксиальное, в молекуле VI наоборот, фосфорильная группа в аксиальном положении, а хлорэтоксигруппа - в экваториальном. Следует отметить, что в кристалле соединения V находятся две независимые молекулы. Независимые молекулы имеют одинаковую конформацию, геометрические параметры в пределах экспериментальных погрешностей тоже одинаковы, поэтому при обсуждении для этой структуры будут приводиться средние значения.

Следует отметить, что экспериментальные погрешности определения длин связей в молекулах V и VI не позволяют обсуждать тонкости геометрии строения этих молекул.

Амплитуда складчатости гетероцикла молекулы VI $Q = 0.617(2) \text{ \AA}$, а так как в кристалле структуры V находятся две независимые молекулы, то для них $Q = 0.567(6)$ и $Q = 0.552(6) \text{ \AA}$ соответственно, то есть складчатость гетероцикла с экваториальным хлорэтокси-заместителем больше.

Характер водородных связей в этой паре повторяет мотив, найденный в ранее описанных парах - образуется цепочка молекул, связанных классической водородной связью N-H...O-типа, в образовании которых участвует атом

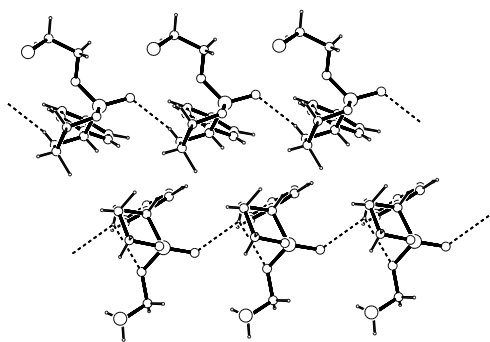


Рис. 5. Водородные связи в кристалле V.

кислорода фосфорильной группы. Так как в кристалле соединения V присутствуют две независимые молекулы, то они обе принимают участие в образовании межмолекулярных водородных связей. При этом образуются две отдельные цепочки молекул, связанных водородными связями, то есть молекулы Va образуют водородные связи только с молекулами Va', а молекулы Vb - с молекулами Vb'. В кристалле VI - зигзагообразные цепочки водородно-

связанных молекул вдоль кристаллографической оси $0b$ (Рис. 5).

В соединениях VII и VIII, не имеющих пары, фосфорильные группы находятся в экваториальном положении, а алкоксильные - в аксиальном, что соответствует проявлению аномерного эффекта. Межмолекулярные взаимодействия N-H...O-типа приводят к образованию цепочек, образованных простой трансляцией вдоль одной из кристаллографических осей.

Таким образом, установлено, что единственная возможная конформация гетероциклов насыщенных стереоизомеров 1,4,2-оксазафосфоринанов - кресло.

Установлено, что в кристаллах стереоизомерных производных 1,4,2-оксазафосфоринанов образуются водородные связи N-H...O-типа, которые приводят к образованию простых цепочек в случае аксиального расположения алкоксильного заместителя, и зигзагообразных цепочек - в случае экваториального расположения алкоксильного заместителя при атоме фосфора.

Установлено, что аномерный эффект влияет на изменения длин связей при атоме фосфора в молекулах с конденсированным с гетероциклом бензольным кольцом, в насыщенных гетероциклах изменения длин связей незначительно.

2. Пространственное строение замещенных 1,2-оксафосфоринанов

До настоящего времени известно всего 7 структур 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов, которые были выделены в кристаллическом виде и исследованы методом РСА, причем все они были синтезированы в нашем институте и исследованы в нашей лаборатории.

Конформация гетероциклов во всех исследованных нами молекулах и в исследованных ранее молекулах одинаковая - несимметричная ванна, в которой имеются два плоских фрагмента, развернутые относительно связи C^4-C^5 на $11-19^\circ$. Атомы P^2 и C^3 отклоняются от плоскости $O^1C^6C^5C^4$ по одну сторону, но на разные расстояния. Таким образом, показано, что эта конформация устойчива и не зависит от заместителей при атомах P и C^4 . Фосфорильная группа в данных молекулах занимает экваториальное положение, а более электроотрицательный заместитель при атоме фосфора - атом галогена или оксигруппа — аксиальное положение, что соответствует концепции аномерного эффекта. Вдоль связи P-C гетероцикла реализуется конформация, благоприятная для сопряжения π -связи $C^3=C^4$ с разрыхляющей орбиталью (σ^*) связи P-Cl. Таким образом, можно предположить, что конформация гетероциклов в этих соединениях определяется природой самого гетероцикла, и не зависит от заместителей при нем. Положение заместителей при атоме фосфора определяется аномерным эффектом.

Соединения этого класса можно разбить на две группы:

Первая – молекулы с экзоциклическим атомом хлора при атоме фосфора (структуры IX - XIII);

Вторая – с заместителями при атоме фосфора, отличными от галогенов (соединения XIV - XVI).

В соединениях первой группы наблюдаются некоторые различия в длинах связей при атоме фосфора — эндоциклические P-O связи укорачиваются в ряду соединений X - IX - XI - XII - XIII, при этом длины экзоциклических P-Cl связей увеличиваются в ряду соединений IX - XIII - XII - X - XI, что соответствует проявлениям аномерного эффекта — чем сильнее гиперконъюгационное взаимодействие, тем больше наблюдаемые изменения в длинах связей. Также можно заметить тенденцию, что увеличение количества атомов галогена на

конденсированном с гетероциклом бензольном кольце приводит к ослаблению аномерного эффекта.

В соединениях второй группы длины эндоциклической Р-О связи уменьшаются в ряду соединений XIV - XVI - XV.

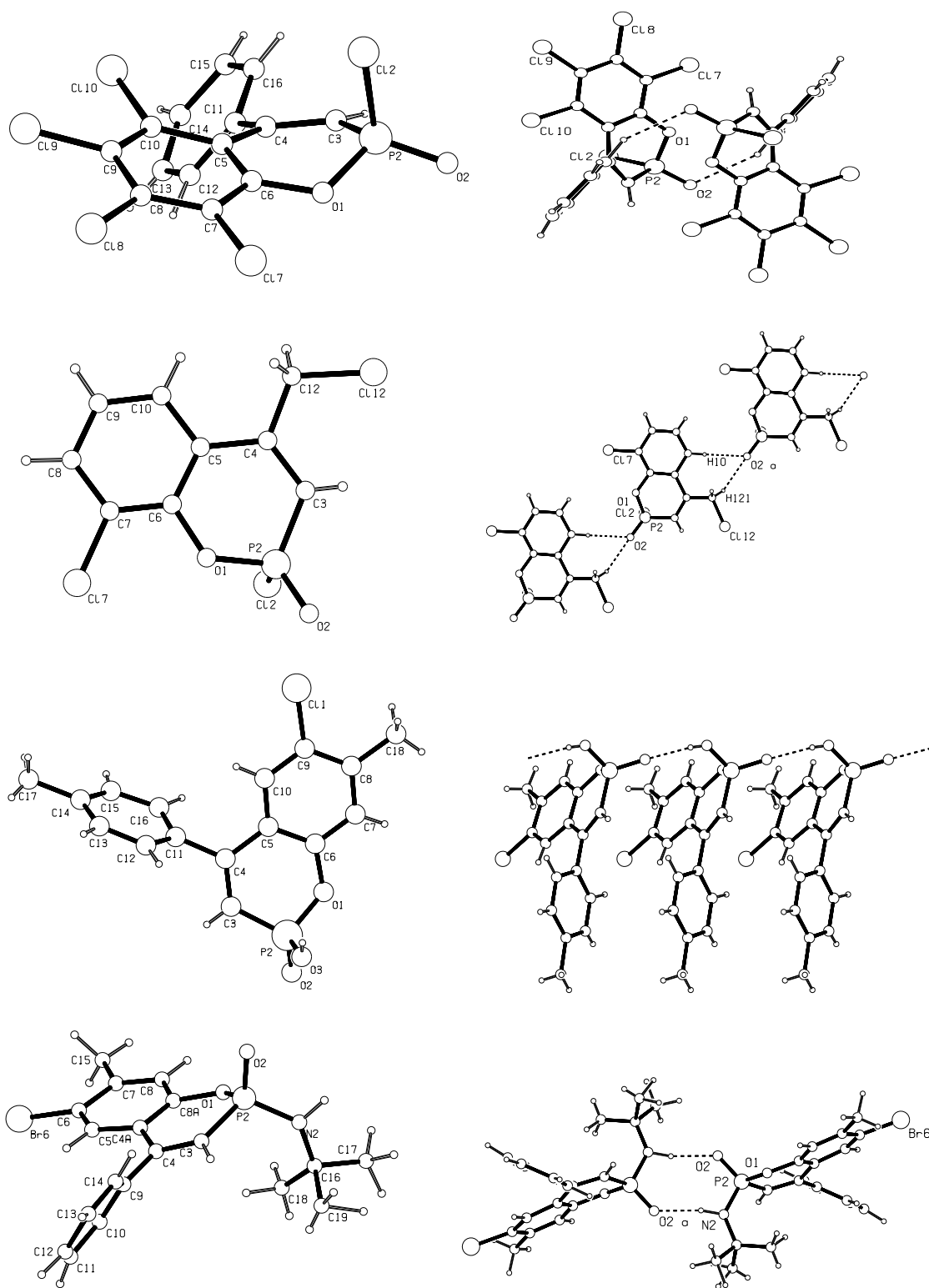


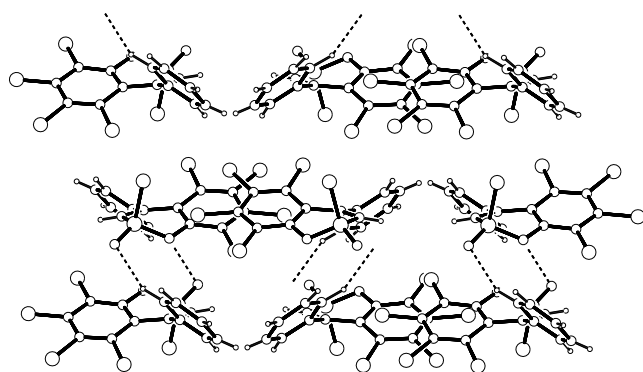
Рис. 6. Геометрия молекул и водородные связи в кристаллах соединений X, XII, XV и XVI соответственно.

В соединениях IX - XI и XIV - XVI фенильные заместители при атоме углерода C4 развернуты по связи C⁴-C¹¹ относительно связи C³=C⁴ на углы 39-65°, что ослабляет их сопряжение с конденсированным с гетероциклом бензольным кольцом и с π-системой двойной связи. А в соединениях XII и XIII в данном положении находится хлорметильная группа, которая лежит параллельно кратной связи в гетероцикле.

При рассмотрении межмолекулярных взаимодействий в данных кристаллах обнаружилось, что в большинстве случаев присутствуют множественные слабые водородные связи C-H...O-типа, которые приводят к образованию димеров в кристаллах соединений IX-XI и XV (Рис. 6).

В кристаллах соединений XII и XIII за счет бифуркатных водородных связей C-H...O-типа образуются цепочки молекул в вдоль одной из кристаллографических осей.

В кристаллах соединений XV и XVI межмолекулярные взаимодействия приводят к образованию “классических” водородных связей N-H...O- и O-H...O-типа, которые приводят в случае соединения XV к образованию цепочки молекул вдоль одной из кристаллографических осей, образованных простой трансляцией, а в случае соединения XVI - димеры в участии NH-группы и фосфорильной группы (Рис. 6).



Во всех кристаллах соединений IX-XVI присутствуют множественные межмолекулярные взаимодействия C-H...Cl- и C-H...Br-типа, а также контакты Cl...Cl и Cl...Br в бислоевых структурах с так называемыми “хлорными каналами” (Рис. 7).

Рис. 7. "Хлорные каналы" в кристалле X.

Таким образом, установлено, что конформация данных гетероциклов определяется двумя планарными фрагментами гетероцикла, а не стереоэлектронными эффектами и заместителями.

Установлено, что положение заместителей при атоме фосфора описывается моделью аномального эффекта - более электроотрицательный заместитель при атоме фосфора находится в аксиальном положении, но при этом изменения в длинах связей согласуются с положениями обобщенного аномального эффекта лишь в том случае, когда в кристалле отсутствуют водородные связи “классического” типа с участием ближайшего окружения атома фосфора.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурные исследования проведены в спектроаналитическом центре коллективного пользования РФФИ на базе Лаборатории дифракционных методов исследования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН.

Все эксперименты выполнены по стандартным методикам на автоматических дифрактометрах Enraf-Nonius CAD-4 с использованием MoK_α (λ 0.71073 Е) или CuK_α -излучения (λ 1.54184 Е), (графитовый монохроматор, скорость сканирования переменная, 1 – 16.4 град/мин по θ). Эксперименты для структур I - VI проведены на CuK_α -излучении, все остальные – на MoK_α . Эксперименты для соединений XI - XIII проводились при -150°C , все остальные эксперименты проводились при 20°C . Параметры ячеек определены по 25 рефлексам. Стабильность кристаллов во время эксперимента проверялась измерением трех контрольных рефлексов через каждые два часа, ориентация кристаллов контролировалась измерением двух рефлексов через каждые 200 отражений. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR². Уточнение структур проводилось полноматричным МНК по наблюдаемым отражениям с $I \geq 3\sigma$. Все расчеты проведены по комплексу программ MolEN³ на компьютере DEC Alpha Station200.

Абсолютная структура кристаллов и, следовательно, абсолютная конфигурация молекул I - IV, VII, VIII была установлена методом Гамильтона⁴, “прямая” структура соответствует абсолютной с вероятностью 95%.

Рисунки, анализ водородных связей и упаковки молекул проведены с использованием программы PLATON⁵. В табл. 4 приведены основные параметры исследованных кристаллов и результаты уточнения структур.

² Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Viterbo D. //Acta Crystallogr.A. 1991.v.47.p744-748.

³ Molen. Structure Determination Systems. Straver L.H.,Schierbeek A.Y. Nonius B.V. 1994. V.1. 108p

⁴ W.C. Hamilton // Acta Cryst., 1965, 18, 502.

⁵ Spek A.L. //Acta Crystallogr.A.1990.v.46.p.34-39.

Таблица 4.*Параметры кристаллов и условия рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур соединений I-XVI.*

№	a, Э	b, Э	c, Э	α (град)	β (град)	γ (град)	Простр. группа	Z	$d_{\text{выч}}$ г/см ³	N _{refl}	R/R _w
I	8.857(6)	10.532(2)	16.40(1)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1.41	1816	0.035/ 0.044
II	8.71(2)	16.698(6)	10.941(6)	90	102.09(9)	90	P2 ₁ /a	4	1.38	2377	0.034/ 0.046
III	5.829 (3)	9.958(5)	23.74 (1)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1.30	1682	0.046/ 0.061
IV	9.178(6)	9.457(4)	16.284(4)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1.27	2757	0.038/ 0.048
V	10.684(2)	5.684(1)	41.894(14)	90	91.72(2)	90	P2 ₁ /c	8	1.44	9162	0.053/ 0.055
VI	8.769(5)	8.756(4)	17.008(9)	90	90.25(5)	90	P2 ₁ /n	4	1.40	1868	0.048/ 0.066
VII	11.260(2)	5.6986(3)	11.844(2)	90	100.61(1)	90	P2 ₁	2	1.35	1746	0.032/ 0.045
VIII	5.754(1)	14.924(3)	16.378(3)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1.48	1693	0.034/ 0.041
IX	9.478(2)	11.202(1)	15.243(3)	90	95.06(2)	90	P2 ₁ /n	4	2.44	3642	0.051/ 0.063
X	10.370(5)	14.829(4)	10.588(5)	90	109(2)	90	P2 ₁ /c	4	1.79	6593	0.067/ 0.079
XI	8.975(2)	9.304(2)	10.020(3)	70.54(2)	65.21(2)	71.94(3)	P-1	2	1.54	1866	0.031/ 0.037
XII	7.281(5)	7.995(4)	10.544(5)	77.15(4)	82.76(4)	63.18(5)	P-1	2	1.76	2742	0.034/ 0.046
XIII	8.011(1)	9.122(2)	9.342(1)	77.71(1)	66.44(1)	69.88(1)	P-1	2	1.69	1629	0.044/ 0.067
XIV	8.859(2)	15.672(7)	13.005(7)	90	98.35(6)	90	P2 ₁ /c	4	1.41	2679	0.086/ 0.085
XV	4.743(1)	12.546(4)	13.334(3)	72.12(3)	83.03(2)	3.59(2)	P-1	2	1.43	1904	0.035/ 0.048
XVI	10.253(2)	10.236(2)	10.3985(9)	70.12(1)	67.05(1)	64.05(1)	P-1	2	1.51	4911	0.084/ 0.076

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые установлено пространственное строение 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов и показано, что конформация гетероциклов “несимметричная ванна” определяется двумя планарными четырехатомными фрагментами и не зависит от заместителей при атомах гетероцикла и стереоэлектронных эффектов в них;
2. Показано, что в молекулах 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов положение заместителей при атоме фосфора описывается моделью обобщенного аномерного эффекта, а наблюдаемые изменения длин связей при атоме фосфора описываются в рамках модели обобщенного аномерного эффекта только при отсутствии сильных межмолекулярных взаимодействий в кристалле - водородных связей с участием ближайшего окружения атома фосфора;
3. Впервые установлено пространственное строение диастереомерных производных 1,4,2-оксазафосфоринанов и показано, что единственная конформация гетероциклов насыщенных 1,4,2-оксазафосфоринанов – кресло, более уплощенное в стереоизомерах с аксиальным алкоксильным заместителем при атоме фосфора по сравнению со стереоизомером с экваториальным положением алкоксильной группы;
4. Кристаллическая структура диастереомерных производных 1,4,2-оксазафосфоринанов стабилизирована межмолекулярными водородными связями N-H...O-типа, в образовании которых участвует фосфорильная группа. Мотив водородных связей в кристаллах соединений с аксиальной алкоксильной группой при атоме фосфора - линейные цепочки, с экваториальной - зигзагообразные цепочки;
5. Проведенные квантовохимические расчеты показали, что и в свободном состоянии 1,4,2-оксазафосфоринаны с аксиальным положением алкоксильного заместителя при атоме фосфора энергетически более выгодны;
6. Проанализирована система межмолекулярных водородных связей в 1,2-оксафосфоринах и показано, что в данных кристаллах присутствуют множественные слабые водородные взаимодействия C-H...O-типа, которые приводят к образованию либо димеров, либо цепочек вдоль одной из кристаллографических осей, также показано, что слабые взаимодействия C-H...Hal-типа приводят к образованию слоевых структур.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Dimukhametov M.N., Bajandina E.V., Davydova E.Yu., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Alfonsov V.A. An alternative reaction of ortho-(N-benzylidene)aminophenol with chlorophosphites: formation of 2-(2'-alkoxy)-2-oxo-

- 3-phenyl-5,6-benzo-1,4,2-oxazaphosphorinanes // *Mendeleev Communications* - 2001.- Vol. 11, N. 5.- P. 196-197.
2. Dimukhametov M.N., Davydova E.Yu., Bajandina E.V., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Alfonsov V.A. Stereospecific intramolecular cyclization of diethyl (2R)-2-(N-benzylidene)-aminobutyl phosphite into (3R,5R)-2-ethoxy-2-oxo-3-phenyl-5-ethyl-1,4,2-oxazaphosphorinane in the presence of hydrogen chloride // *Mendeleev Communications* - 2001.- Vol. 11, N. 6.- P. 222-224.
 3. Димухаметов М.Н., Баяндина Е.В., Давыдова Е.Ю., Зябликова Т.А., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Альфонсов В.А. Реакция R-(+)-2-бензилиденаминобутан-1-ола с этиленхлорфосфитом. Стереоспецифичное образование (3R,5R)-2-(2-хлорэтокси)-2-оксо-3-фенил-5-этил-1,4,2-оксазафосфоринана // *Известия Академии наук. Серия химическая* - 2001. - № 12. - С. 2357-2359.
 4. Литвинов И.А., Добрынин А.Б., Губайдуллин А.Т. Пространственное строение несимметричных шести- и семичленных гетерофосфацикланов в кристалле // 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора, 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”: сборник научных трудов. С.-Петербург. 2002. С. 54.
 5. Штырлина А.А., Вараксина Е.А., Миронов В.Ф., Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т. Реакции 5-метил-2,2,2-тригалогенбензо[d]-1,3,2-диоксафсофолов с арилацетиленами // 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора и 4-й Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”: сборник научных трудов. С.-Петербург. 2002. С. 280.
 6. Добрынин А.Б., Миронов В.Ф. Образование полимолекулярных ассоциатов в кристаллах 2-оксо-4-фенил-2,5,6,7,8-пентахлорбензо[e]-1,2-оксафосфорин-3-ена и продуктов его гидролиза // 3-я Международная конференция “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии”: авторефераты докладов. С.-Петербург. 2001. С. 229.
 7. Добрынин А.Б., Литвинов И.А., Губайдуллин А.Т., Миронов В.Ф. Молекулярная и кристаллическая структура 2-гидрокси- и 2-галогензамещенных 5,6-бензо-1,2-оксафосфорин-3-енов // III Всероссийская конференция молодых ученых “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии”: тезисы докладов. Саратов. 2001. С. 272.